

L11 ANSWER 62 OF 68 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 1971:43305 CAPLUS
 DN 74:43305
 TI **Block** copolymers from rubberlike addition polymers and
 crystalline polymers
 IN Eaves, David E.; Walker, James Stewart; Stokes, Adrian
 PA Dunlop Co. Ltd.
 SO Ger. Offen., 15 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC C08D
 CC 38 (Elastomers, Including Natural Rubber)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 2025051		19701126		
PRAI	GB		19690523		
	GB		19690911		
AB	<p>The title block copolymers, esp. suitable for extruding, injection-molding, or compounding, consist of >50% of a rubberlike addn. polymer, e.g. polyisoprene, polybutadiene, or butadiene-styrene copolymer, and a cryst. polymer, e.g. poly(ethylene sulfide), polyacrylonitrile, or polyformaldehyde. Thus, a soln. of 350 ml cyclohexane, 0.5 ml anisole, 5 ml 8% BuLi in cyclohexane, and 50 g isoprene was heated 3 hr at 50.degree. and 1.35 atm under Ar, and cooled to 25.degree.. Ethylene sulfide (1.3 g) and 50 ml THF were added, and the mixt. was kept 16 hr at room temp. to give 51.3 g block copolymer of 97.7% isoprene and 2.3% ethylene sulfide content, polyisoprene block no.-av. mol. wt. 1.45 .times. 105, and overall no.-av. mol. wt. >3 .times. 107. After vulcanization, a product of 14.1 kg/cm2 tensile strength, 9.2 kg/cm2 modulus at 100% elongation, 200% elongation at break, 1.2 kg/sample shear strength, and 43.degree. BS hardness was obtained.</p>				
ST	<p>block copolymers; copolymers block; dienes block copolymers; isoprene block copolymers; formaldehyde block copolymers; acrylonitrile block copolymers; butadiene block copolymers; ethylene sulfide block copolymers</p>				
IT	<p>Polymerization (block, of dienes with monomers)</p>				
IT	<p>Polymerization catalysts (butyllithium, for polymn. of dienes)</p>				
IT	<p>Rubber, synthetic (diene block copolymers)</p>				
IT	<p>Glass temperature (of diene block copolymers)</p>				
IT	25014-11-3, preparation	25931-33-3	29565-93-3	31074-08-5,	
	preparation	31074-09-6, preparation			
	<p>RL: USES (Uses) (block, rubber)</p>				
IT	<p>109-72-8, uses and miscellaneous RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses) (catalysts, for polymn. of dienes)</p>				

(51)

Int. Cl.:

C 08 d, 9/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b3, 9/00

(10)

(11)

Offenlegungsschrift 2025 051

(21)

Aktenzeichen: P 20 25 051.5

(22)

Anmeldetag: 22. Mai 1970

(43)

Offenlegungstag: 26. November 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

23. Mai 1969

11. September 1969

(33)

Land:

Großbritannien

(31)

Aktenzeichen:

26352-69

44799-69

(54)

Bezeichnung:

Mischpolymerisate

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

The Dunlop Co. Ltd., London

Vertreter:

Zumstein sen., Dr. F.; Assmann, Dr. E.; Koenigsberger, Dr. R.;
Holzbauer, Dipl.-Phys. R.; Zumstein jun., Dr. F.; Patentanwälte,
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Eaves, David Edward, Sutton Coldfield, Warwickshire;
Walker, James Stewart, Erdington; Stokes, Adrian, Tyseley;
Birmingham (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2025051

© 11.70 009 848/1847

8/90

2025051

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 88 41
TELEX 529979
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91189
BANKKONTO:
BANKHAUS H. AUFHAUSER

8 MÜNCHEN 2,
BRUNNENSTRASSE 4/III

RC. 4626A/4695

95/Si

THE DUNLOP COMPANY LIMITED, London S.W.1., England
=====

Mischpolymerisate
=====

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischpolymerisate.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Blockmischpolymerisat geschaffen mit einer A-B-Struktur, wobei A ein kautschukartiger Additionspolymerisatblock und B ein kristalliner Polymerisatblock ist und A den Hauptanteil des Blockmischpolymerisats ausmacht.

Mit dem Ausdruck "kautschukartiger Additionspolymerisatblock" ist ein Polymerisatblock gemeint, der hergestellt wurde durch Additionspolymerisation und der keine nennenswerte Kristallinität aufweist. Der kautschukartige Charakter ist hauptsächlich ein Ergebnis der niedrigen Umwandlungstemperatur 2. Ordnung des Polymerisatblocks. Der Additionspolymerisatblock A hat geeigneterweise eine Umwandlungstemperatur 2. Ordnung (Glas) von weniger als 15°C und kann ein durchschnittliches Molekulargewicht z. B. von 20 000 bis 400 000 aufweisen. Er sollte mehr als 50 % des Blockmischpolymerisats ausmachen. Der Polymerisatblock A kann Einheiten von ein oder mehreren Monomeren umfassen und Beispiele von Polymerisatblöcken A sind Polyisopren, Polybutadien,

009848/1847

Butadien/Styrol - Mischpolymerisate und Äthylen/Propylen-Mischpolymerisate.

Der Ausdruck "kristalliner Polymerisatblock" bedeutet einen Polymerisatblock, der in der Lage ist, eine getrennte Phase zu bilden, von der ein nennenswerter Teil Polymerisatketten umfasst, wobei einige der individuellen Monomereinheiten in den Ketten in einer regulären Raumanordnung vorhanden sind. Der Polymerisatblock B hat geeigneterweise einen Schmelzpunkt von mehr als 50°C, vorzugsweise von mehr als 100°C. Er kann ein durchschnittliches Molekulargewicht z. B. von 300 bis 20 000 haben und kann z. B. von 0,1 bis 30 % des Blockmischpolymerisats ausmachen. Beispiele für Polymerisatblöcke B sind Poly-(äthylenepisulfid), Poly-(formaldehyd), Poly-(methacrylnitril), Poly-(phenylmonoisocyanat), Poly-(butylmonoisocyanat) und Polyacrylnitril.

Das erfindungsgemäße Blockmischpolymerisat kann eine einheitliche A-B-Struktur aufweisen oder kann eine radiale Struktur besitzen, die gebildet wird durch eine Anzahl von A-B-Einheiten, die durch ihre B-Blöcke verbunden sind. Im allgemeinen ist das Blockmischpolymerisat vorhanden als eine Mischung der beiden Strukturen.

Das Blockmischpolymerisat kann hergestellt werden durch Polymerisieren eines Monomeren unter Verwendung eines monocarbanionischen Katalysators, z. B. einer Verbindung eines Metalls der Gruppe IA, wie Lithiumalkyl, insbesondere Lithium-n-butyl oder Lithium-sek.-butyl, so daß man einen aktiven anionischen kautschukartigen Additionspolymerisatblock A erhält und man dann ein Monomeres addiert, um den kristallinen Polymerisatblock B am aktiven Ende des Polymerisatblocks A zu bilden. Die Polymerisation des Blocks A wird bequemerweise in Anwesenheit eines Lösungsmittels für das Monomere des Blocks A und das Polymerisat durchgeführt und das zur Bildung des Blocks A verwendete Lösungsmittel kann verschieden sein von dem, das bei der Herstellung des Blocks B verwendet wird. Im allgemeinen wird ein nicht-polares Lösungsmittel, z. B. Cyclohexan, verwendet, um den Block A herzustellen und eine polare organische Flüssigkeit, z. B. Tetrahydrofuran oder Diglyme zur Herstellung des Blocks B. Das nicht-polare Lö-

009848/1847

sungsmittel, das bei der Herstellung des Blocks A verwendet wird, kann vor der Herstellung des Blocks B entfernt werden oder nicht. Der Katalysator kann in Form einer Lösung verwendet werden und gewünschtenfalls durch ein Komplexierungsmittel modifiziert werden, z. B. wenn Lithiumbutyl als Katalysator verwendet wird, kann es in Form einer Lösung in Cyclohexan verwendet werden und kann angewandt werden in Anwesenheit von Anisol, das bewirkt, daß die Polymerisationsinitiation beschleunigt wird durch Zersetzung des Hexameren $(C_4H_9Li)_6$.

Wenn Formaldehyd zur Bildung des Blocks B polymerisiert wird, kann es wünschenswert sein, das aktive Ende des Polymerisatblocks A mit Äthylenoxyd zu modifizieren, bevor man das Formaldehyd polymerisiert. Ähnlich kann es wünschenswert sein, das aktive Ende des Polymerisatblocks A mit Äthylenepisulfid und Aluminiumtriäthyl zu modifizieren, bevor man das Acrylnitril polymerisiert, wenn man Acrylnitril zur Bildung des Polymerisatblocks B polymerisiert. Der Zweck des Äthylenoxyds oder Äthylenepisulfids plus Aluminiumtriäthyl liegt darin, die Polymerisationsinitiation des Monomeren zu beschleunigen, um den Polymerisatblock B zu bilden. Es ist nur eine Einheit des Äthylenoxyds oder Äthylenepisulfids notwendig und die verwendete Menge ist in jedem Fall nicht ausreichend, um einen erkennbaren Polymerisatblock des Äthylenoxyds oder des Äthylenepisulfids zu bilden.

Das Produkt des obigen Verfahrens ist im allgemeinen eine Mischung eines kleineren Anteils Homopolymerisat A und eines größeren Anteils von sowohl einheitlichem A-B-Blockmischpolymerisat und radialem Blockmischpolymerisat $(A-B)_n$, wobei n eine ganze Zahl von größer als 1, insbesondere größer als 2, bedeutet, und wobei die Menge des radialen Blockmischpolymerisats überwiegend ist. Die Mischpolymerisate und Homopolymerisate können identifiziert werden durch übliche Verfahren, z. B. durch Gelpermeationschromatographie.

Die erfindungsgemässen Blockmischpolymerisate zeigen besonders gute Verarbeitbarkeit und können vorteilhaft dort verwendet werden, wo diese Eigenschaft wünschenswert ist, z. B. beim Extrudieren, beim Spritzverformen und beim Compoundieren.

009848/1847

Die vorliegende Erfindung wird weiter erläutert durch die folgenden Beispiele. In den Beispielen wurden die Gewichtsprozentteile der Blöcke in den Blockmischpolymerisaten bestimmt durch Elementaranalyse, thermische Messungen (Schmelzpunkt und Blasumwandlung), die durchgeführt wurden unter Verwendung eines Perken Elmer DSC 1 Differential-Scanning-Kalorimeters und die Molekulargewichte wurden bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Säulen, die geeicht wurden mit Polybutadienen mit enger Verteilung und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

Beispiel 1

A = Polyisopren, B = Poly-(äthylen-episulfid)

D Ein Glasreaktionsgefäß mit 1000 ml Inhalt, versehen mit einer Wärmeaustauschspirale, einer Thermometerhülse, einem Gaseinlass und einer Beschickungsöffnung wurde unter einer Argonatmosphäre mit den folgenden streng gereinigten Bestandteilen in der angegebenen Reihenfolge und den angegebenen Mengen beschickt: Cyclohexan (350 ml), Isopren (50 g), Anisol (0,5 ml) und n-Butyl-lithiumlösung in Cyclohexan (0,5 ml 8% Gew./Vol.). Die gute Vermischung wurde erreicht mit Hilfe eines magnetisch betriebenen Stahlrührers, der mit Polytetrafluoräthylen überzogen war; nach dem Versiegeln des Reaktionsgefäßes und unter Drucksetzung mit Argon auf 0,35 atü (5 lb/sq.in.) wurde die Temperatur der Mischung auf 50°C gesteigert. Eine exotherme Reaktion erfolgte und die Temperatur wurde so kontrolliert, daß eine maximale Temperatur von 55°C während der anfänglichen Reaktion und 50°C während der 3 folgenden Stunden beibehalten wurde.

Die Reaktionsmischung wurde dann auf 25°C gekühlt, man gab Äthylen-episulfid (1,3 g) und Tetrahydrofuran (50 ml) hinzu und die gut gerührte Mischung ließ man weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur reagieren. Das Produkt wurde durch Ausfällung in Methanol isoliert, gefolgt von Trocknen unter vermindertem Druck.

Man erhielt 51,3 g eines Blockmischpolymerisates.

Beispiel 2

A = Polybutadien, B = Poly-(äthylen-episulfid)

Die folgenden streng gereinigten Bestandteile wurden unter Argon-

009848/1847

atmosphäre in der angegebenen Reihenfolge und in den angegebenen Mengen in ein Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl mit 2 Liter Inhalt gegeben, das versehen war mit einer Wärmeaustauschspirale, einer Thermometerhülse, einem Gaseinlaß und einer Beschickungsöffnung: Cyclohexan (1000 ml), Anisol (1,5 ml), n-Butyllithiumlösung in Cyclohexan (1,5 ml 8 % Gew./Vol) und Butadien (230 ml). Die Temperatur der gut gerührten Mischung wurde dann auf 40°C gesteigert. Es kam eine exotherme Reaktion in Gang und die Temperatur wurde so geregelt, daß sich während der anfänglichen Reaktion ein Maximum von 50°C, während der folgenden 3 Stunden ein Maximum von 40°C ergab.

Nach dem Kühlen der Reaktionsmischung auf 25°C wurden 7g Äthylenepisulfid und 150 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben und die gut gerührte Mischung ließ man weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur reagieren. Das Produkt wurde durch Ausfällen in Methanol isoliert, gefolgt von einer Trocknung unter vermindertem Druck.

Man erhielt 155 g eines Blockmischpolymerisates.

Beispiel 3

A = Butadien/Styrol-Mischpolymerisat, B = Poly-(äthylenepisulfid)

Die folgenden streng gereinigten Bestandteile wurden unter einer Argonatmosphäre in der angegebenen Reihenfolge und in den angegebenen Mengen in ein Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl mit 2 Liter Inhalt eingebracht, das mit einer Wärmeaustauschspirale, einer Thermometerhülse, einem Gaseinlaß und einer Beschickungsöffnung versehen war: Cyclohexan (1000 ml), Styrol (30 ml), Anisol (1 ml), n-Butyllithiumlösung in Cyclohexan (1 ml 8 % Gew./Vol) und Butadien (250 ml). Die Temperatur der gut gerührten Mischung wurde dann auf 40°C gesteigert. Es trat eine exotherme Reaktion ein und die Temperatur wurde so kontrolliert, daß während der anfänglichen Reaktion ein Maximum von 50°C und während der folgenden 3 Stunden ein Maximum von 40°C eingehalten wurde.

Nach dem Kühlen der Reaktionsmischung auf 25°C wurden 7 g Äthylenepisulfid und 150 ml Tetrahydrofuran zugegeben und man ließ die gut gerührte Mischung weitere 16 Stunden bei Raumtem-

009848/1847

peratur reagieren. Das Produkt wurde durch Ausfällen in Methanol isoliert, gefolgt von einer Trocknung unter vermindertem Druck.

Man erhielt 168 g eines Blockmischpolymerisats.

Die Eigenschaften der in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Blockmischpolymerisate sind die folgenden, wobei

Ex. = Beispielnummer

%A = Gewichtsprozent des Blocks A in dem Mischpolymerisat

%B = Gewichtsprozent des Blocks B in dem Mischpolymerisat

TGA = Umwandlungstemperatur 2. Ordnung (Glas) des Blocks A (°C)

MPB = Schmelzpunkt des Blocks B (°C)

HF = Schmelzwärme des Blocks B (Kalorien pro Gramm Poly-(äthylen-episulfid))

Mn (A oder A-B) = zahlenmittleres Molekulargewicht des Blocks A

Mn (Aggregat) = zahlenmittleres Molekulargewicht des radialen A-B-Blockmischpolymerisats.

<u>Ex.</u>	<u>%A</u>	<u>%B</u>	<u>TGA</u>	<u>MPB</u>	<u>HF</u>
1	97,7	2,3	-57	177	28,2
2	96,4	3,58	-89	185	41,3
3	98,2	1,77	-88	187	38,9

<u>Ex.</u>	<u>Mn (A oder A-B)</u>	<u>Mn (Aggregat)</u>
1	$1,45 \times 10^5$	$> 3 \times 10^7$
2	$7,7 \times 10^4$	$> 3 \times 10^7$
3	$1,34 \times 10^5$	$> 3 \times 10^7$

Bei den Molekulargewichtsmessungen wurden im allgemeinen zwei Peaks beobachtet. Der Peak des niederen Molekulargewichts entspricht den Polymerisaten, die nach Vervollständigung des Blocks A, ^Abeendet werden durch Spurenverunreinigungen, die mit dem B-Monomeren (Äthylen-episulfid) und mit Additions-Blockmischpolymerisaten A-B, die in dem Lösungsmittel dispergiert wurden, zugegeben wurden. A und A-B haben Molekulargewichte, die durch Gelpermeationschromatographie nicht unterscheidbar sind, da der Block B sehr kurz ist. Der Peak entsprechend dem hohen Molekulargewicht ist ein Aggregat, gebildet durch viele A-B-Ketten, die zusammengehalten werden durch Kristallite B. Die Existenz dieses Peaks weist darauf hin, daß eine radiale Blockstruktur gebildet wurde, da

009848/1847

homopolymeres Äthylen-episulfid in Tetrahydrofuran nicht löslich ist. Das Molekulargewicht ist angegeben als " $>3,3 \times 10^7$ ", da es außerhalb des maximal möglichen Bereiches ("cut off point") oder des maximalen, mit den verwendeten Säulen bestimmbaren Molekulargewichts fällt.

Beispiel 4

A = Polyisopren, B = Polyacrylnitril

Cyclohexan (100 ml), das vorher getrocknet und entgast wurde und Isopren (5 ml), das vorher getrocknet, entgast und über einen Natriumspiegel gelagert wurde, wurde unter Vakuum in ein trockenes Reaktionsgefäß mit einer Kapazität von 500 ml überdestilliert, das einen Polytetrafluoräthylen-überzogenen Stab zum magnetischen Rühren enthielt. Zunächst wurde trockenes Argon eingebracht, bevor n-Butyllithium (0,65 mMol) in Form einer 12,8 Gew.-%-igen Lösung in Cyclohexan und Anisol (0,06 ml) zu-pipettiert wurden. Das Reaktionsgefäß wurde abgeschlossen und eine Stunde auf 50°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, entgast und man gab 45 ml Isopren in zwei etwa gleichen Aliquoten hinzu, wobei die Zugabedurch eine einstündige Reaktionszeit bei 50°C getrennt waren. Die Herstellung des Polyisoprenblocks war nach dieser Gesamtreaktionszeit von 3 Stunden vollständig.

Die Reaktionsmischung wurde dann auf 22°C gekühlt, das Hochvakuum wurde durch eine Atmosphäre von Argon ersetzt und reines Äthylen-episulphid (0,5 ml in Form einer 10 %-igen Gew./Vol.-Lösung in Cyclohexan) wurde hinzugegeben. Diese Mischung wurde dann 16 Stunden umgesetzt. Aluminiumtriäthyl (0,75 ml einer 1,44 molaren Lösung in SBP5 Petroleumfraktion) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis sie homogen wurde. Nach 22 Stunden bei 22°C wurde das Cyclohexan unter Vakuum entfernt und durch trockenes, gereinigtes, entgastes Tetrahydrofuran (150 ml) ersetzt.

Dann gab man langsam unter Argonatmosphäre zu der Reaktionsmischung, die man bei -60°C hielt, Acrylnitril (4,8 ml in 50 ml Tetrahydrofuran), hinzu. Nach 16-stündiger Polymerisation bei -60°C bis -70°C unter heftigem Magnetrühren wurde die Reaktion beendet mit 10 ml einer 10 %-igen (Vol./Vol) Lösung von Essig-

009848/1847

säure in Aceton. Das Produkt wurde isoliert durch Ausfällen in Isopropanol, das als Antioxydans N-Phenyl-β-naphthylamin enthielt und nach Waschen mit weiterem Ausfällungsmittel wurde es im Vakuum getrocknet.

Man erhielt 39,6 g eines schwach gelben Produktes, das 8,71 Gew.-% Polyacrylnitril und 91,29 Gew.-% Polyisopren enthielt. Die Umwandlungstemperatur 2. Ordnung des Polyisoprenblocks betrug -61°C .

Beispiel 5

A = Polyisopren, B = Polyacrylnitril

Das Verfahren von Beispiel 4 wurde modifiziert durch Nicht-Zugabe von Aluminiumtriäthyl und Äthylen-episulfid und dadurch, daß man die Temperatur der Reaktionsmischung schließlich auf 22°C steigen ließ.

Man erhielt 372 g eines dunkel-orangen Blockmischpolymerisats, das 7,03 Gew.-% Polyacrylnitril und 92,97 Gew.-% Polyisopren enthielt. Die Umwandlungstemperatur 2. Ordnung des Polyisoprenblocks betrug -61°C .

Die Produkte der Beispiele 4 und 5 waren bei Raumtemperatur vollständig löslich in Xylol. Da Xylol kein Lösungsmittel für Polyacrylnitril ist, beweist diese Tatsache, daß Polyacrylnitril vorhanden ist als Teil eines Polyisopren/Polyacrylnitril-Blockmischpolymerisats der A-B-Struktur.

Beispiel 6

A = Polyisopren, B = Poly-(formaldehyd)

Das Verfahren, das zur Herstellung des Polyisoprenblocks verwendet wurde, war identisch mit dem, das in Beispiel 4 beschrieben wurde.

Äthylenoxyd (1,5 ml) wurde unter Hochvakuum in das Polyisoprenreaktionsgefäß eindestilliert und die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 22°C gesteigert und 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Wie in Beispiel 4 wurde Cyclohexan durch Tetrahydrofuran (150 ml) ersetzt, das Vakuum durch eine Argonatmos-

009848/1847

phäre ersetzt und das Polymerisat durch Rühren wieder aufgelöst.

Dann wurde bei -60°C flüssiges Formaldehyd (7,0 ml) in 50 ml Tetrahydrofuran in das Reaktionsgefäß eingehebert. Die Polymerisation des Formaldehyds bei -60°C war schnell und die Reaktionsmischung gelierte sehr schnell.

Das Blockmischpolymerisat wurde durch Ausfällen in Isopropanol, das N-Phenyl- β -naphthylamin als Antioxydans enthielt, isoliert. Nach Waschen mit weiterem Isopropanol wurde das Produkt im Vakuum getrocknet. Nach Extraktion mit Xylol, um jedes vorhandene Homopolyisopren zu entfernen, wurde das Produkt durch Zentrifugieren isoliert und mit Essigsäureanhydrid (50 ml) und Natriumacetat (0,2 g) mit Xylol (50 ml) als Lösungsmittel acetyliert. Das acetylierte Produkt wurde durch Zentrifugieren isoliert und nach Waschen mit Xylol, um Homopolyisopren zu entfernen, im Vakuum getrocknet.

Man erhielt 8,6 g eines Blockmischpolymerisats, das 49,8 Gew.-% Polyformaldehyd und 50,2 Gew.-% Polyisopren enthielt. Der Polyisoprenblock besaß eine Umwandlungstemperatur 2. Ordnung von -61°C und der Polyformaldehydblock einen Schmelzpunkt von 176°C und eine Schmelzwärme von 80,2 Kal./g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Blocks A zeigte sich mit $8,85 \times 10^4$.

Da der Hauptanteil in jedem Block des erfindungsgemässen Blockmischpolymerisats ein ungesättigter Kautschuk ist, kann das Mischpolymerisat in üblicher Weise compoundiert und gehärtet werden, wie es bei üblichem Kautschuk, wie Polyisopren, Polybutadien und Styrol/Butadienkautschuk, der Fall ist. Um dies zu demonstrieren, wurden die in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Mischpolymerisate gemäß dem folgenden Rezept compoundiert und dann in einer Form gehärtet.

009848/1847

	<u>Beispiel Nr.</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Polymerisat (pbw)	100	100	100
Schwefel (MgCO_3 überzogen) (pbw)	2,5	1,75	1,75
N-Cyclohexyl-2-benzthiazyl- sulphenamid (pbw)	0,625	0,8	1,0
Stearinsäure (pbw)	3	2	2
Zinkoxyd (pbw)	5	3	3
Härtungszeit (Min.)	65	65	65
Härtungstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	134	134	141

"pbw" = Gewichtsteile

Physikalische Eigenschaften von Gummivulkanisaten sind die unten angegebenen, zusammen mit Vergleichsmöglichkeiten gegenüber üblichen Kautschuken.

In der folgenden Ergebnistabelle werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Polymer	= gehärtetes Polymerisat
I	= Block-Mischpolymerisat von Beispiel 1
PI	= Polyisopren, erhältlich unter dem Handelsnamen "Shell IR305"
II	= Block-Mischpolymerisat von Beispiel 2
PB	= Polybutadien, erhältlich unter dem Handelsnamen "Shell BR11"
III	= Block-Mischpolymerisat von Beispiel 3
SBR	= Styrol/Butadien-Kautschuk, erhältlich unter dem Handelsnamen "SBR 1500"
T.S.	= Zugfestigkeit (kg/cm^2)
100%M	= Modul bei 100 %-Dehnung (kg/cm^2)
E.B.	= Dehnung beim Bruch (%)
Tear	= Scherfestigkeit ($\text{kg}/\text{Teststück}$)
H	= Härte ($^{\circ}\text{BS}$)
R	= Tripsometer-Elastizität bei 50°C (%)

009848/1847

<u>Polymerisat</u>	<u>T.S.</u>	<u>100%M</u>	<u>E.B.</u>	<u>Tear</u>	<u>H</u>	<u>R</u>
I	14,1	9,2	200	1,2	43,0	93,5
PI	21,1	8,5	210	2,5	39,0	96,0
II	9,9	8,5	140	-	39	68
PB	11,0	9,9	140	1,5	46	85,5
III	18,3	13,4	200	2,2	54,0	82,5
SBR	14,5	7,0	355	1,8	39,5	74

Die Ergebnisse deuten an, daß die Blockmischpolymerisate verwendet werden können, um Gegenstände zu schaffen, die gehärteten Kautschuk enthalten, z. B. Reifen, Schuhzeug und Dichtungen. Die Mischpolymerisate sind besonders wünschenswert in Verfahren, die ein fließendes Polymerisat umfassen, wie Spritzverformung und Extrusion.

009848/1847

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Blockmischpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß es eine A-B-Struktur aufweist, wobei A ein kautschukartiger Additionspolymerisatblock und B ein kristalliner Polymerisatblock ist und A einen Hauptanteil des Blockmischpolymerisates ausmacht.

2. Blockmischpolymerisat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der A-Block eine Umwandlungstemperatur 2. Ordnung von weniger als 15°C besitzt.

D 3. Blockmischpolymerisat gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das durchschnittliche Molekulargewicht des Blocks A von 20 000 bis 400 000 beträgt.

4. Blockmischpolymerisat gemäß den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Block A in dem Blockmischpolymerisat ein Block aus Polyisopren, Polybutadien, Butadien/Styrol-Mischpolymerisat oder Äthylen/Propylen-Mischpolymerisat ist.

5. Blockmischpolymerisat gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Block B einen Schmelzpunkt von mehr als 50°C aufweist.

D 6. Blockmischpolymerisat gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das durchschnittliche Molekulargewicht des Blocks B von 300 bis 20 000 beträgt.

7. Blockmischpolymerisat gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Blocks B in dem Mischpolymerisat von 0,1 bis 30 % beträgt.

8. Blockmischpolymerisat gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Block B einen Block aus Poly-(äthylen-episulfid), Polyformaldehyd, Polymethacrylnitril, Polyacrylnitril, Poly-(phenylmonoisocyanat) oder Poly-(butylmonoisocyanat) ist.

9. Blockmischpolymerisat gemäß einem der vorhergehenden An-

009848/1847

sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer radialen Struktur vorliegt, die gebildet wird durch eine Zahl von A-B-Einheiten, die miteinander verbunden sind über ihre B-Blöcke.

10. Verfahren zur Herstellung eines Blockmischpolymerisates gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monomeres unter Verwendung eines monocarbanionischen Katalysators polymerisiert, um einen aktiven anionischen kautschukartigen Additions-polymerisatblock A herzustellen und man dann ein Monomeres zugeibt, um den kristallinen Polymerisatblock B am aktiven Ende des Blocks A herzustellen.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der monocarbanionische Katalysator Lithium-n-butyl oder Lithium-sek.-butyl ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Lithium-n-butyl oder Lithium-sek.-butyl in Anwesenheit von Anisol verwendet werden.

13. Verfahren gemäß den Ansprüchen 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht-polares Lösungsmittel für das Monomere des Blocks A bei der Herstellung des Blocks A verwendet wird und bei der Herstellung des Blocks B eine polare organische Flüssigkeit verwendet wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-polare Lösungsmittel Cyclohexan ist und die polare organische Flüssigkeit Tetrahydrofuran oder Diglyme ist.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Block B ein Block aus Polyformaldehyd ist und man vor der Polymerisation des Formaldehyds das aktive Ende des Blocks A mit Äthylenoxyd modifiziert in einer Menge, die nicht ausreicht, um einen nennenswerten Polymerisatblock zu bilden.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Block B ein Block aus Polyacrylnitril ist und daß man vor der Polymerisation des Acrylnitrils das aktive

009848/1847

Ende des Blocks A mit Äthylen-episulfid plus Aluminiumtriäthyl modifiziert in einer Menge, die nicht ausreicht, um einen nennenswerten Polymerisatblock zu bilden.

..

009848/1847